

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C25B 11/04, 11/03		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/24474
		(43) Date de publication internationale: 10 juillet 1997 (10.07.97)	
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/02091 (22) Date de dépôt international: 27 décembre 1996 (27.12.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/15712 29 décembre 1995 (29.12.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE (FR/FR); 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BACQUET, Gérard (FR/FR); 40, rue de Crimée, F-78800 Houilles (FR). KUNTZBURGER, Frédéric (FR/FR); Bâtiment Cèdre, Résidence Hauts-de-Saint-Nicolas, F-95130 Le Plessis-Bouchard (FR). (74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie-Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: ASBESTOS-FREE CATHODIC ELEMENT SUITABLE FOR ELECTROLYSIS OF SODIUM CHLORIDE SOLUTION			
(54) Titre: ELEMENT CATHODIQUE EXEMPT D'AMIANTE UTILISABLE POUR L'ELECTROLYSE DE SOLUTION DE CHLORURE DE SODIUM			
(57) Abstract <p>This invention covers a cathodic element free from asbestos fibres that can be obtained by deposition after filtration through a porous medium of an aqueous suspension comprising electrically conductive fibres, at least one cationic polymer, at least one electrocatalytic agent, at least one pore-forming agent and at least one binder selected from among the fluoropolymers. The invention also covers a method for preparing such a cathodic element.</p>			
(57) Abrégé <p>La présente invention a pour objet un élément cathodique dépourvu de fibres d'amiante susceptible d'être obtenu par un dépôt par filtration à travers un support poreux, d'une suspension aqueuse comprenant des fibres conductrices de l'électricité, au moins un polymère cationique, au moins un agent électrocatalytique, au moins un agent porogène et au moins un liant choisi parmi les polymères fluorés. La présente invention a de même pour objet un procédé de préparation d'un tel élément cathodique.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

ELEMENT CATHODIQUE EXEMPT D'AMIANTE UTILISABLE POUR L'ELECTROLYSE DE SOLUTION DE CHLORURE DE SODIUM

5 La présente invention a pour objet un élément cathodique dépourvu de fibres d'amiante, son procédé de préparation et son utilisation pour l'obtention de solution d'hydroxyde de métal alcalin.

Les matériaux utilisés pour la préparation de l'élément cathodique d'une cellule d'électrolyse doivent répondre à plusieurs caractéristiques précises. Ainsi, ils doivent
10 présenter une résistivité électrique faible, compatible avec le fonctionnement, à un niveau énergétique acceptable, de l'électrolyseur équipé d'un tel élément cathodique. Ils doivent par ailleurs également permettre d'obtenir un élément de faible épaisseur tout en conférant au dit élément une surface spécifique importante pouvant dépasser plusieurs mètres carrés.

15 De tels éléments cathodiques sont en général obtenus en déposant, par filtration à travers un support poreux, une dispersion des matériaux utilisés. L'une des difficultés de ce type de procédé est de pouvoir contrôler la quantité de produit effectivement retenu à la surface du support poreux, ce dernier présentant un taux d'ouverture ou des diamètres de trous importants par rapport à la taille des matériaux utilisés. En outre, la
20 nappe doit présenter des caractéristiques contrôlées et reproductibles de porosité, d'homogénéité, en terme d'épaisseur de la nappe et de répartition de ces constituants, sous peine d'obtenir des éléments cathodiques inutilisables ou peu performants.

L'une des premières générations d'élément cathodique consistait à déposer une suspension comprenant des fibres de carbone, des fibres d'amiante, un polymère fluoré
25 liant les fibres, un agent électrocatalytique et un agent porogène.

L'intérêt de ce type d'élément cathodique se voit maintenant limité du fait des nouvelles réglementations prévues concernant les fibres d'amiante. En effet, la toxicité de ces fibres est maintenant reconnue et l'on tend à ne plus autoriser l'emploi d'un tel matériau.

30 Par ailleurs, on a constaté que la stabilité à long terme des fibres d'amiante dans le milieu électrolytique comprenant une base concentrée et un sel, était à améliorer de manière à limiter le remplacement, jugé trop fréquent, des éléments cathodiques.

Dans un premier temps, il a été proposé de supprimer purement et simplement les fibres d'amiante de la suspension fibreuse. Cependant, la nappe résultante s'est avérée
35 inutilisable en électrolyse à l'échelle industrielle car il n'était pas possible de contrôler efficacement l'épaisseur, et la porosité de ladite nappe. En outre, sa cohésion avec la cathode n'était pas non plus suffisante.

Au vu d tels résultats, une proposition a consisté à substituer les fibres d'amiante par des fibres organiques du type des polymères fluorés. Mais les performances de l'élément cathodique n'ont pas non plus été satisfaisantes. En effet, la porosité et l'épaisseur ne pouvaient toujours pas être contrôlées, essentiellement après l'étape de consolidation de ladite nappe (ou frittage).

Etant donné ces faits, un nouveau type d'élément cathodique exempt d'amiante a été proposé dans lequel ces fibres ont été remplacées par un mélange de fibres organiques, du type des polymères fluorés, et de fibres minérales, comme notamment les fibres de titanate.

Tout comme la génération précédente d'élément cathodique à base de fibres d'amiante, cette nouvelle composition de la nappe fibreuse permet d'obtenir des propriétés très satisfaisantes en électrolyse de solutions de chlorure de sodium.

Cependant, l'inconvénient de cette dernière composition de nappe est son coût élevé, dû principalement aux fibres organiques et minérales qui représentent une part non négligeable de la composition.

La présente invention a pour but de proposer une composition de nappe fibreuse exempte d'amiante, de fibres organiques et minérales telles que celles qui viennent d'être mentionnées.

Ainsi, l'invention a trait à un élément cathodique dépourvu de fibres d'amiante susceptible d'être obtenu par un dépôt par filtration à travers un support poreux, d'une suspension aqueuse comprenant des fibres conductrices de l'électricité, au moins un polymère cationique, au moins un agent électrocatalytique, au moins un agent porogène et au moins un liant choisi parmi les polymères fluorés.

L'invention concerne de même un procédé de préparation d'un tel élément cathodique, consistant à mettre en oeuvre les étapes suivantes :

[a] on prépare une suspension aqueuse comprenant des fibres conductrices de l'électricité, au moins un polymère cationique, au moins un agent électrocatalytique, au moins un liant choisi parmi les polymères fluorés, au moins un agent porogène ;

[b] on dépose par filtration sous vide programmé ladite suspension sur un support poreux ;

[c] on essore et on sèche éventuellement la nappe ainsi obtenue ;

[d] on fritte l'ensemble résultant à une température supérieure ou égale à la température de fusion ou de ramollissement du liant ;

[e] on élimine si nécessaire l'agent porogène par un traitement effectué avant l'utilisation de l'élément cathodique ou lors de son utilisation.

Il a été trouvé de façon totalement inattendue que l'on pouvait obtenir des éléments cathodiques d'un niveau de performance comparable à celui des éléments précédemment décrits et connus de l'homme du métier, sans s'affranchissant de

l'obligation d'employer des fibres d'amiante, des fibres organiques à base de polymère fluoré et des fibres minérales à base de titanat notamment. Ceci n'était pas prévisible du fait qu'auparavant, la tendance a toujours été de conserver des composés de nature fibreuse, en plus des fibres conductrices.

- 5 On a de même constaté que contrairement à ce qui est admis dans le domaine, il est possible d'obtenir des nappes stables après traitement thermique sans que l'on utilise les charges ou fibres minérales considérées comme essentielles auparavant.

En outre, la présente invention permet d'obtenir une suspension qu'il est possible de filtrer verticalement, c'est-à-dire dans les conditions industrielles. Cette caractéristique n'était pas non plus évidente car la formulation de la suspension selon 10 l'invention est dépourvue d'agent épaississant du type de la gomme xanthane, considérée auparavant comme essentielle pour l'obtention de ce résultat.

Mais d'autres avantages et caractéristiques apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

- 15 Ainsi que cela a été mentionné auparavant, l'élément cathodique selon l'invention est susceptible d'être obtenu par dépôt par filtration à travers un support poreux d'une dispersion comprenant des fibres conductrices de l'électricité, au moins un polymère cationique, au moins un agent électrocatalytique, au moins un agent porogène, au moins un liant.

20 Généralement et d'une façon avantageuse, cette dispersion est aqueuse.

Les fibres conductrices de l'électricité peuvent être des fibres intrinsèquement conductrices ou bien traitées de façon à les rendre telles.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on emploie des fibres intrinsèquement conductrices, comme notamment les fibres de carbone ou de graphite.

- 25 Plus particulièrement, ces fibres se présentent sous une forme de filaments dont le diamètre est généralement inférieur à 1 mm et plus particulièrement compris entre 10^{-3} et 0,1 mm et dont la longueur est supérieure à 0,5 mm et plus spécialement comprise entre 1 et 20 mm.

Par ailleurs, les fibres conductrices présentent de préférence une distribution de 30 longueur monodispersée, c'est-à-dire une distribution telle que la longueur d'au moins 80 % et avantageusement d'au moins 90 %, des fibres, correspond à la longueur moyenne à ± 10 % près.

En ce qui concerne le liant, celui-ci est choisi parmi les polymères fluorés.

- 35 Par "polymères fluorés", on entend les homopolymères ou des copolymères dérivés au moins en partie de monomères oléfiniques substitués par des atomes de fluor, ou substitués par une combinaison d'atomes de fluor et de l'un au moins des atomes de chlore, de brome ou d'iode, par monomère.

Des exemples d'homopolymères ou de copolymères fluorés peuvent être constitués par les polymères et copolymères dérivés du tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, chlorotrifluoroéthylène, bromotrifluoroéthylène.

De tels polymères peuvent également comprendre jusqu'à 75 % molaire de motifs
5 dérivés d'autres monomères éthyléniquement insaturés contenant au moins autant d'atomes de fluor que d'atomes de carbone, comme par exemple le (di)fluorure de vinylidène, les esters de vinyle et de perfluoroalkyle, tel que le perfluoroalcoxyéthylène.

Ce polymère fluoré, ou liant, se présente plus particulièrement sous la forme d'une
10 dispersion aqueuse renfermant 30 à 80 % en poids de polymère sec, dont la granulométrie est comprise entre 0,1 et 5 μm et de préférence entre 0,1 et 1 μm .

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le polymère fluoré est le polytétrafluoroéthylène.

On peut employer, en tant qu'agent électrocatalytique tous les types de métaux connus dans le domaine pour activer la réaction d'électrolyse.

15 Cependant selon une première variante particulière de l'invention, on utilise un métal de Raney, comme de préférence le nickel, ou bien encore un précurseur de ce métal de Raney, consistant en fait en un alliage à base dudit métal associé à un autre que l'on peut facilement éliminer. Plus particulièrement, il s'agit d'un alliage comprenant de l'aluminium qui peut être lessivé par exemple par un traitement basique. Ce type
20 d'agent électrocatalytique a notamment été décrit dans le brevet européen EP 296 076 auquel on pourra se référer à ce sujet.

Selon une seconde variante, on peut utiliser comme agent électrocatalytique, des particules comprenant un oxyde de ruthénium, de platine, d'iridium, de palladium, ou un mélange de ces oxydes.

25 Par mélange, on entend des particules comprenant en elles mêmes, un mélange d'oxydes, mais aussi des particules, à base d'un oxyde métallique, mélangées à d'autres particules comprenant un oxyde différent. Bien évidemment, les combinaisons intermédiaires entre ces deux possibilités sont tout à fait envisageables.

Ledit agent peut se présenter en outre sous la forme de particules constituées
30 d'un support conducteur de l'électricité, comprenant un revêtement sous forme d'oxyde de ruthénium, de platine, d'iridium, de palladium ; ces oxydes étant seuls ou en mélange au sens qui vient d'être explicité.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en combinant ces deux variantes, c'est-à-dire particules à base d'oxyde ou revêtus d'un oxyde.

35 De préférence l'agent électrocatalytique selon l'invention se présente sous la forme d'un revêtement d'un support tel que notamment le fer, le cobalt, le nickel, le fer de Raney, le cobalt de Raney, le nickel de Raney, les éléments des colonnes IVA et VA de la classification périodique, le carbone, le graphite. Ici pour tout la description qui

va suivre, la classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle publiée dans le supplément au Bulletin de la Société Chimique de France (n° 1 - 1966).

Ce type d'agent électrocatalytique est notamment décrit dans une demande de brevet français FR 94 01702.

Il est à noter que là encore la combinaison des deux types d'agents électrocatalytiques décrits auparavant est possible.

La dispersion aqueuse comprend en outre au moins un agent porogène.

Tous les composés conviennent dans la mesure où ils peuvent être éliminés par un traitement chimique ou thermique par exemple.

Ainsi, selon une première variante de l'invention, on utilise des dérivés à base de silice. Ces composés sont particulièrement intéressants car ils ne déconsolident pratiquement pas le matériau microporeux électroconducteur et forment des réseaux avec le polymère liant les fibres, lorsque celui-ci est employé sous la forme d'un latex. Par ailleurs, ces composés sont éliminés par lixiviation avec une base comme la soude par exemple.

Par "dérivés à base de silice", on entend selon l'invention les silices précipitées et les silices de combustion ou pyrogénées. Elles présentent plus particulièrement une surface spécifique BET comprise entre 100 m²/g et 300 m²/g et/ou une granulométrie évaluée au compteur COULTER® entre 1 et 50 µm et, de préférence, entre 1 et 15 µm.

On peut aussi envisager d'utiliser à la place des agents porogènes précités, ou en mélange avec ceux-ci, des systèmes nanoparticulaires qui sont détruits thermiquement, plus particulièrement lors de l'opération de frittage de l'élément cathodique, comme les nanolatex ou des latex de taille inférieure à 100 µm.

Enfin, l'un des constituants essentiels de la dispersion mise en oeuvre selon l'invention est constitué par un polymère cationique.

Parmi les polymères cationiques convenables, on peut mentionner deux catégories de polymères, les polymères organiques et les polymères inorganiques, pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

A titre d'exemple de polymères de la première catégorie, les polymères de synthèse choisis parmi l'épychlorhydrine, les polyimines, les polyacrylamides, les polyacrylamines sont des polymères susceptibles d'entrer dans la composition de la suspension mise en oeuvre dans l'invention. Les polymères d'origine naturelle comme notamment les amidons cationiques, les guar cationiques sont des composés convenables à l'invention.

Parmi les polymères inorganiques, on peut citer sans intention de limiter les argiles, les bentonites, le sulfate d'aluminium, le polychlorure d'aluminium.

Selon un mode de réalisation préférée, la suspension selon l'invention comprend au moins un polymère du type des polyacrylamides, commercialisés notamment sous la dénomination FLOERGER® par la société Floerger, du type des amidons cationiques, comme les amidons cationiques solubles à chaud (amidons cationiques HI-CAT®, commercialisés par la société Roquette), ainsi que les amidons cationiques solubles à froid, du type des guar cationiques commercialisés sous la marque MEYPRO® par la société Meyhall ; ces polymères pouvant être présents seuls ou en mélange.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, lorsque l'on met en oeuvre un système nanoparticulaire, on l'associe à au moins un polymère cationique. Dans un tel cas, on emploie plus particulièrement un polymère cationique choisi parmi l'épychlorhydrine, les polyimines, les polyacrylamides ou encore les amidons cationiques.

La suspension mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut comprendre en outre des composés supplémentaires.

Ainsi, selon une première variante de l'invention, la suspension comprend, le cas échéant, un matériau fibreux. Plus particulièrement, le matériau fibreux est choisi parmi les fibres à base de cellulose, des fibres à base de cellulose auxquelles on a donné une charge ionique positive, des fibres de verre ou encore des fibres de silicate de calcium.

Comme fibres de cellulose chargées positivement, on peut citer les fibres BECOFLOC®, comme fibres de silicate de calcium, les fibres PROMAXON®.

Il est à noter que des additifs peuvent entrer dans la composition de la suspension selon l'invention.

Ainsi, la suspension comprend, outre les éléments constitutifs précités, au moins un agent tensioactif.

A titre de tensioactif, on utilise plus particulièrement des composés non ioniques, comme des alcools éthoxylés ou des composés fluorocarbonés à groupes fonctionnalisés, présentant généralement des chaînes carbonées comprenant 6 à 20 atomes de carbone. De préférence, on utilise des alcools éthoxylés choisis parmi les alkylphénols éthoxylés, tels que notamment les octoxynols.

La suspension selon l'invention est donc déposée sur un support poreux. Ce support poreux est en général conducteur de l'électricité. Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en déposant la suspension sur un support non conducteur de l'électricité de manière à créer une nappe fibreuse qui serait par la suite associée à un support poreux conducteur de l'électricité.

Le support poreux est plus particulièrement constitué par des toiles ou des grilles dont le vide de maille, les perforations ou la porosité peuvent être compris entre 20 µm et 5 mm. Le support poreux peut présenter une ou plusieurs surfaces planes ou cylindriques, appelées communément "doigt d'gant", présentant une surface ouverte.

Le support poreux conducteur est notamment constitué d'acier, de nickel, ou encore de tout matériau traité de manière à le rendre encore moins sensible à la corrosivité du milieu, comme par exemple du fer sur lequel on aurait réalisé un dépôt de nickel.

- 5 Selon une variante très avantageuse de l'invention, la nappe fibreuse déposée sur le support poreux conduisant l'électricité, est associée à un diaphragme microporeux.

Un premier mode de réalisation consiste à déposer le diaphragme sur la nappe fibreuse. Ce type de procédé est connu de l'homme du métier et a notamment fait l'objet des brevets suivants :

- 10 Selon un second mode de réalisation de cette variante, le diaphragme n'est pas déposé sur la nappe fibreuse mais est disposé séparément de manière à séparer les compartiments anodique et cathodique.

De tels diaphragmes sont disponibles dans le commerce et sont notamment à base de fibres du type céramique, ou Téflon.

- 15 Selon une seconde variante de l'invention, la cathode, comprenant la nappe fibreuse déposée sur un support conduisant l'électricité, est associée à une membrane.

- On peut citer à titre d'exemples de membranes convenant au procédé selon l'invention, les membranes perfluorosulfoniques, du type Nafion (commercialisées par la société DU PONT), ou encore les membranes perfluorées comprenant des groupements fonctionnels carboxyliques (série 890 ou Fx-50, commercialisées par la société ASAHI GLASS). Il est de plus possible d'utiliser des membranes bicouches, comprenant sur une face des groupements sulfoniques et sur l'autre des groupements carboxyliques.

- 25 Le procédé de préparation susceptible d'être mis en oeuvre pour la préparation de l'élément cathodique selon l'invention va maintenant être décrit.

[a] on prépare une suspension aqueuse comprenant des fibres conductrices de l'électricité, au moins un polymère cationique, au moins un agent électrocatalytique, au moins un liant choisi parmi les polymères fluorés, au moins un agent porogène ;

- [b] on dépose par filtration sous vide programmé ladite suspension sur un support poreux ;

[c] on essore et on sèche éventuellement la nappe ainsi obtenue ;

[d] on fritte l'ensemble résultant à une température supérieure ou égale à la température de fusion ou de ramollissement du liant,

- [e] on élimine si nécessaire l'agent porogène par un traitement effectué avant ou lors de l'utilisation de la cathode.

35 Ainsi dans une première étape [a] on prépare une suspension aqueuse à base des éléments qui viennent d'être décrits.

La teneur en fibres conductrices est déterminée de manière à ce que la résistivité global de la napp fibreuse finale soit inférieure ou égale à $0,4 \Omega \cdot \text{cm}$.

La suspension comprend plus particulièrement 20 à 100 parties en poids de fibres conductrices. Selon une variante particulière de l'invention, la teneur en fibres
5 conductrices est comprise entre 50 et 90 parties en poids.

En ce qui concerne le liant, sa teneur est comprise entre 10 à 60 parties en poids sec.

La quantité d'agent catalytique peut varier dans de larges limites.

Plus particulièrement, la teneur en ce composé dans la suspension aqueuse est
10 comprise entre 20 et 200 parties en poids. Plus particulièrement, la teneur est comprise entre 60 et 120 parties en poids.

La quantité d'agent porogène entrant dans la composition de la dispersion varie elle aussi dans un large domaine.

Dans le cas où l'agent porogène est éliminable par un traitement chimique, comme
15 c'est le cas des dérivés à base de silice notamment, cette teneur est en général comprise entre 30 et 200 parties. Plus particulièrement, la quantité d'agent porogène entrant dans la composition de la suspension est comprise entre 30 et 100 parties en poids.

Dans le cas où l'agent porogène est éliminable thermiquement, tel que pour les
20 systèmes nanoparticulaires du type des latex de taille inférieure à $100 \mu\text{m}$ ou des nanolatex, la quantité en ce type de composé est plus particulièrement comprise entre 10 et 200 parties en poids.

Une combinaison de ces deux dernières possibilités est envisageable. Dans ce dernier cas, la quantité d'agents porogènes correspondant à un mélange d'agents
25 éliminables chimiquement et thermiquement est comprise plus particulièrement entre 30 et 200 parties en poids.

La suspension aqueuse selon l'invention comprend en outre au moins un polymère cationique. La teneur en ce polymère dans la suspension est telle que la mesure de la turbidité du liquide surnageant après décantation de la suspension est
30 supérieure ou égale à 50, et de préférence supérieure ou égale à 75. Il est à noter que la même mesure effectuée avec de l'eau pure donne une valeur de 100. La mesure de la turbidité est effectuée par transmission à 630 nm sur un turbidimètre de type Methrom 662 Photometer®.

Par ailleurs, un autre critère concernant le choix de la teneur en polymère
35 cationique dépend de la viscosité conférée à la suspension. Celle-ci de préférence doit être telle qu'elle ne cause pas de difficulté excessive pour la filtration de la suspension.

Dans le cas plus particulier de l'amidon cationique, la teneur varie entre 10 et 80 parties en poids secs. De préférence, la teneur en polymère cationique varie entre 20 et 40 parties en poids secs.

La teneur en matériau fibreux, autre que les fibres de cellulose, chargées ou non positivement, est régie par les mêmes conditions que les fibres conductrices précitées. Ainsi, leur teneur est telle que la résistivité globale de la nappe fibreuse finale soit inférieure ou égale à 0,4 $\Omega \cdot \text{cm}$.

Dans le cas particulier où la suspension comprend des fibres à base de cellulose, chargées ou non positivement, en tant que matériau fibreux, leur teneur est d'au plus 60 parties en poids secs. Selon une variante particulière, la teneur en fibres de cellulose est comprise entre 10 et 40 parties en poids.

La quantité de tensioactif entrant dans la composition de la suspension varie en général de 0,5 à 5 parties en poids, bien que des quantités hors de ce domaine soient tout à fait envisageables.

Généralement, on laisse reposer pendant au moins une heure la suspension aqueuse ainsi préparée.

Dans une étape suivante [b], on dépose la suspension obtenue précédemment sur un support poreux, qui, de préférence, est conducteur de l'électricité.

La nappe est déposée sur le support poreux par filtration sous vide programmé. Celui-ci est réalisé de manière connue en soi et peut être effectué en continu ou par palier, à une dépression finale de $1,5 \cdot 10^3$ à $5 \cdot 10^4$ Pa.

D'une manière tout à fait avantageuse, la filtration de la suspension obtenue peut être effectuée verticalement, ce qui représente un avantage particulièrement intéressant pour une exploitation à l'échelle industrielle. Bien évidemment, un dépôt de la suspension par filtration horizontale est tout à fait envisageable.

Une fois la nappe déposée, celle-ci est essorée par maintien du vide pendant quelques instants puis éventuellement séchée à l'air à une température comprise entre la température ambiante et 150°C.

La nappe est alors frittée par chauffage à une température supérieure ou égale à la température de fusion du polymère fluoré. Durant cette étape de frittage, une partie des constituants du mélange à partir duquel la nappe fibreuse est formée, est en général dégradée thermiquement. Ceci est notamment le cas lorsque l'agent porogène est constitué au moins en partie par le système nanoparticulaire mentionné auparavant.

Lorsque l'agent porogène est constitué au moins en partie par des agents tels que les dérivés de silice, on effectue ensuite une étape d'élimination de l'agent porogène, notamment au moyen d'une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin. Il est à noter que l'élimination de cet agent porogène peut se faire non seulement "in situ", c'est-à-dire pendant les premiers instants de l'utilisation de la cathode, mais aussi avant l'utilisation

du matériau microporeux électroconducteur. Cette dernière possibilité présente l'avantage de minimiser la pollution du milieu électrolytique.

Dans le cas où la cathode employée dans le procédé selon l'invention comprend un diaphragme associé, au sens où le diaphragme est déposé directement sur la nappe
5 fibreuse, on effectue les étapes [a] à [d] comme indiqué précédemment. Puis, on procède au dépôt de la nappe fibreuse du diaphragme selon les méthodes connues dans le domaine. Ainsi, le dépôt de la suspension comprenant les éléments constitutifs de la nappe fibreuse du diaphragme telle qu'elle est notamment décrite dans les brevets
10 EP 412 917 et EP 642 602, peut être réalisé soit sur la nappe fibreuse frittée ou non, sur laquelle on aura effectué ou non un traitement d'élimination de l'agent porogène ou non. Une fois le dépôt effectué, l'ensemble est ensuite essoré et éventuellement séché. Puis on effectue une étape de frittage à une température supérieure ou égale à la température de fusion ou de ramollissement du liant présent dans la nappe fibreuse du diaphragme, avant d'éliminer l'agent porogène par un traitement effectué avant
15 l'utilisation de la cathode ou lors de l'utilisation de celle-ci.

Des exemples concrets mais non limitatifs vont maintenant être présentés.

20 EXEMPLES 1

Ces exemples illustrent la préparation d'une nappe fibreuse comprenant le polymère cationique ainsi que des fibres de cellulose.

On prépare une suspension à partir des éléments suivants :

- 25 - eau permutée, dont la quantité est calculée pour obtenir environ 4 litres de suspension et un extrait sec d'environ 3 % en poids,
- 35 g de polytétrafluoroéthylène sous forme de latex à 60% d'extrait sec,
- 20 g de fibres de cellulose BECOFLOC® (Begerow),
- 20 ou 40 g d'amidon cationique HI CAT® 165 (Roquette)
- 30 - 100 g ou 200 g de silice précipitée sous forme de particules de granulométrie moyenne de 3 µm et dont la surface B.E.T. est de 250 m².g⁻¹,
- 70 g de fibres de carbone dont le diamètre est d'environ 10 µm et dont la longueur moyenne est de 1,5 mm,
- 3,3 g de Triton X 100 ® de la société Rohm et Haas,
- 35 - 121 g de nickel de Raney sous forme de poudre de 10 µm (Ni 20 commercialisé par la Société Procatalyse).

Dans 4 litres d'eau permutée, on introduit sous agitation l'amidon, puis les fibres de cellulose.

Puis on ajoute après agitation, la silice, le latex de PTFE, le Triton X 100®, les fibres de carbone et enfin le nickel de Raney.

- 5 On filtre la suspension obtenue, après l'avoir agitée, sous vide, sur un grillage de fer tressé et laminé d'acier type "Gantois" dont l'ouverture est de 2 mm et dont le diamètre de fils est de 1 mm, la surface de dépôt étant de 1,21 dm².

- La dépression est donc établie et croît de 50.10² Pa par minute pour atteindre une dépression indiquée dans le tableau ci-dessous. Cette dépression maximale est
10 maintenue pendant environ 15 minutes.

L'ensemble est alors séché, puis consolidé par fusion du polymère fluoré à 350°C.

La silice est éliminée "in situ" dans l'électrolyseur par dissolution en milieu alcalin notamment pendant les premières heures d'électrolyse.

- 15 Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous :

essais		1	2	3
Composition (parties en poids)	cellulose	20	20	20
	amidon	20	20	40
	silice	200	200	200
Masse en suspension		300	300	300
Résultats	pds dép. (kg/m ²)	0,44	0,37	0,33
	vide (10 ² Pa)	320	435	386
	taux d'arrêt (%)	55	46	55

L'essai 1 a été effectué une heure après la préparation de la suspension aqueuse.

Les essais 2 et 3 ont été faits, respectivement 5 et 4 jours après la préparation de la suspension.

20

Les essais 1 et 2 montrent que le stockage de la suspension influe peu sur les conditions de filtration de celle-ci et va plutôt dans le sens d'une amélioration du vide final pour un même poids déposé. La faisabilité de l'opération en est augmentée.

25 EXEMPLES 2

Ces exemples illustrent la préparation d'une nappe fibreuse comprenant le polymère cationique sans fibres de cellulose.

- On procède comme pour l'exemple précédent excepté le fait que les quantités
30 d'amidon et de fibres de cellulose sont différentes.

Les résultats ainsi que les tenues sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous :

essais		1	2
Composition (parties en poids)	cellulose	0	0
	amidon	40	40
	silice	200	200
Masse en suspension		300	300
Résultats	pds dép. (kg/m ²)	0,35	0,4
	vide (10 ² Pa)	250	350
	taux d'arrêt (%)	45	50

REVENDICATIONS

1. Elément cathodique dépourvu de fibres d'amiante et susceptible d'être obtenu par un dépôt par filtration à travers un support poreux, d'une suspension aqueuse comprenant des fibres conductrices de l'électricité, au moins un polymère cationique, au moins un agent électrocatalytique, au moins un agent porogène et au moins un liant choisi parmi les polymères fluorés.
2. Elément cathodique selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les fibres conductrices de l'électricité sont des fibres de carbone ou de graphite.
3. Elément cathodique selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les fibres conductrices présentent une distribution de longueur monodispersée.
4. Elément cathodique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent électrocatalytique est un métal de Raney ou un précurseur de ce métal, ou des particules comprenant un oxyde de ruthénium, de platine, d'iridium, de palladium, ou un mélange de ces oxydes, ou encore des particules comprenant un support conducteur de l'électricité présentant un revêtement sous forme d'oxyde de ruthénium, de platine, d'iridium, de palladium, ou d'un mélange de ces oxydes.
5. Elément cathodique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent porogène peut être éliminé par un traitement chimique ou thermique, tels que les dérivés à base de silice, ou les systèmes nanoparticulaires qui sont détruits thermiquement comme les nanolatex ou des latex de taille inférieure à 100 μm .
6. Elément cathodique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère cationique est choisi parmi les polymères organiques comme les polymères de synthèse choisis parmi l'épychlorhydrine, les polyimines, les polyacrylamides, les polyacrylamines, ou encore les polymères d'origine naturelle comme notamment les amidons cationiques, les guars cationiques.
7. Elément cathodique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère cationique est choisi parmi les polymères inorganiques comme les argiles, les bentonites, le sulfate d'aluminium, le polychlorure d'aluminium.

8. Élément cathodique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la suspension comprend en outre un matériau fibreux choisi parmi les fibres à base de cellulose, les fibres à base de cellulose auxquelles on a donné une charge ionique positive, les fibres de verre ou encore les fibres de silicate de calcium.
9. Élément cathodique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est associé à un diaphragme.
10. Élément cathodique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est associé à une membrane.
11. Procédé de préparation d'un élément cathodique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, consistant à mettre en oeuvre les étapes suivantes :
- [a] on prépare une suspension aqueuse comprenant des fibres conductrices de l'électricité, au moins un polymère cationique, au moins un agent électrocatalytique, au moins un liant choisi parmi les polymères fluorés, au moins un agent porogène ;
- [b] on dépose par filtration sous vide programmé ladite suspension sur un support poreux ;
- [c] on essore et on sèche éventuellement la nappe ainsi obtenue ;
- [d] on fritte l'ensemble résultant à une température supérieure ou égale à la température de fusion ou de ramollissement du liant ;
- [e] on élimine si nécessaire l'agent porogène par un traitement effectué avant l'utilisation de l'élément cathodique ou lors de son utilisation.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la suspension aqueuse comprend 20 à 100 parties en poids de fibres conductrices de l'électricité.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que la suspension aqueuse comprend 10 à 60 parties en poids de liant.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que la suspension aqueuse comprend 30 à 200 parties en poids d'agent porogène si celui-ci est éliminable par un traitement chimique, ou 10 à 200 parties en poids d'agent porogène si celui-ci est éliminable thermiquement, ou 30 à 200 si l'agent porogène est un mélange d'agents éliminables chimiquement et thermiquement.

15. Procédé selon l'un quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que la suspension aqueuse comprend 20 à 200 parties en poids d'agent électrocatalytique.
- 5 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisé en ce que la suspension aqueuse comprend au moins un polymère cationique dans une quantité telle que la mesure de la turbidité du liquide surnageant après décantation de la suspension est supérieure ou égale à 50 ; la même mesure effectuée avec de l'eau pure donnant une valeur de 100.
- 10 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisé en ce que la suspension aqueuse comprend au plus 60 parties en poids sec de fibres à base de cellulose, chargées ou non positivement, et plus particulièrement 10 à 40 parties en poids de telles fibres.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.
PCT/FR 96/02091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C25B11/04 C25B11/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 630 870 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 28 December 1994 THE WHOLE DOCUMENT -----	1-5, 8-15,17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 1997

Date of mailing of the international search report

11.04.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Groseiller, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/FR 96/02091

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 630870 A	28-12-94	FR 2706912 A	30-12-94
		BG 98876 A	31-05-95
		CA 2126653 A	26-12-94
		CN 1122381 A	15-05-96
		JP 7166388 A	27-06-95
		NO 942391 A	27-12-94
		PL 303956 A	09-01-95
		US 5584977 A	17-12-96

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 96/02091

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C25B11/04 C25B11/03		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C25B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 630 870 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 28 Décembre 1994 DOCUMENT EN ENTIER -----	1-5, 8-15,17
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 Mars 1997		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 11.04.97
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Groseiller, P

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 96/02091

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 630870 A	28-12-94	FR 2706912 A	30-12-94
		BG 98876 A	31-05-95
		CA 2126653 A	26-12-94
		CN 1122381 A	15-05-96
		JP 7166388 A	27-06-95
		NO 942391 A	27-12-94
		PL 303956 A	09-01-95
		US 5584977 A	17-12-96

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

10